II- تمارين الكتاب المدرسـي - الجزء الأول

التمرين 16

1- معادلة التفاعل : $H - COOH + CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH = H - COO - C_3H_7 + H_2O$

الأسـتر الناتج هو **ميثـانوات البروبيل**

2 - خصائص التفاعل : لا حراري - بطيء في البرودة - غير تام (محدود)

3 - هذا التفاعل محدود بسبب التفاعل العكسي بين الأسـتر والماء والذي يؤدي إلى توازن كيميـائي .

4 – يمكن تحسين المردود بالطرق الثلاث :

- الإكثار من كمية مادة أحد المتفاعلين (الحمض أو الكحول)
- سحب أحد النواتج (الماء أو الأستر) خلال التفاعل .
- وإذا أردنا أن نؤستر الكحول تماما نستبدل الحمض الكربوكسيلي بأحد مشتقاته (كلور الميثانويل)

التمرين 17

الصيغ نصف المفصلة الممكنة لهذا الأسـتر :

$H - COO - CH_2 - CH_2 - CH_3$: الحمض : حمض الميثـانويك ، الكحـول : البروبـان – 1 – أول

$H - COO - CH - (CH_3)_2$: الحمض : حمض الميثـانويك ، الكحـول : البروبان – 2 – أول

$CH_3 - COO - C_2H_5$: الحمض : حمض الإيثـانويك ، الكحول : الإيثـانول

$CH_3 - CH_2 - COO - CH_3$: الحمض : حمض البروبانويك ، الكحول : الميثـانول

التمرين 18

نقول البوتـانوات أو البيوتانوات

بوتـانوات 2 – مثيل بروبيل هو :

```
    H   H   H   O       H   H   H
    |   |   |   ||      |   |   |
H — C — C — C — C — O — C — C — C — H
    |   |   |           |   |   |
    H   H   H           H  CH3  H
```

1 - معـادلة التفاعل :

$$C_3H_7 - COO - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3 + H_2O = C_3H_7 - COOH + CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - OH$$

2 - الحمض الناتج : حمض البوتانويك

الكحـول الناتج : 2 – ميثيل بروبان – 1 - أول

3 – يمكن استعمـال شوارد الهيدرونيوم (إضافة قطرات من حمض الكبريت مثلا) لتسريع التفاعل ، وهذا لا يؤثر على المردود ، أي على نسبة التقدّم النهـائي ، بل يؤدي للوصول لها في أسرع وقت .

4 – نستعمل الماء بزيادة لتحسين مردود الإماهة .

التمرين 19

البيانات المعطاة في التمرين لا توافق المعطيـات !

كل التفاعلات مردودها 0,67 ما عدا التفاعل في التجربة e .

تصحيح البيانات حسب الجدول :

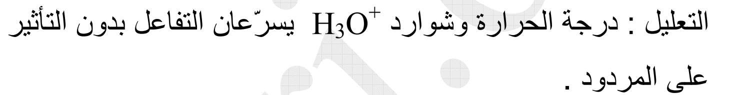
التجربة	a	b	c	d	e
$n_1(mol)$	1	1	1	1	1
$n_2(mol)$	1	1	1	1	0,5
$\theta(°C)$	50	50	80	20	80
$(2H_3O^+ , SO_4^{2-})$	0	2	2	0	2

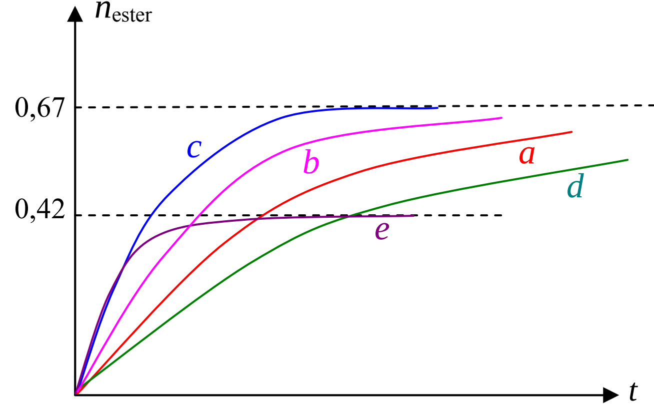
حسـاب المردود في التجربة e :

$\frac{x_f^2}{(1-x_f)^2(0,5-x_f)^2}=4$ ، وهذا يؤدّي للمعادلة من الدرجة الثانية :

$3x^2-6x+2=0$ ، حلا هذه المعادلة هما : $x_f=0,42$ و $x_f=0,84$ ونرفض $x=0,84$ لأنه أكبر من $x_f=0,5$.

بعد تصحيح البيانات نرفق كل بيان بالتجربة الموافقة له :


التعليل : درجة الحرارة وشوارد H_3O^+ يسرّعان التفاعل بدون التأثير على المردود .



التمرين 20

الكحول	الصنف	الحمض	$n_{0acide}(mol)$	$n_{Al}(mol)$	الوسيط	المزيج	$n_{acide}(mol)$
C_3H_7-OH	أولي	CH_3-COOH	2	2	نعم	A	**0,66**
$CH_3-CHOH-CH_3$	ثانوي	CH_3-COOH	2	2	نعم	B	**0,8**
C_3H_7-OH	أولي	CH_3-COOH	2	1	نعم	C	**1,16**
C_3H_7-OH	أولي	CH_3-COOH	2	4	نعم	D	**0,31**
C_3H_7-OH	أولي	CH_3-COOH	1	2	نعم	E	**0,16**
$CH_3-CHOH-CH_3$	ثانوي	CH_3-COOH	2	2	لا	F	**0,8**

المزيج A : الكحول أولي والمزيج متساوي المولات ، إذن $x_f=2\times0,67=1,34\,mol$ ، وبالتالي : $n_{acide}=2-1,34=0,66\,mol$

المزيج B : الكحول ثـانوي والمزيج متساوي المولات ، إذن $x_f=2\times0,60=1,2\,mol$ ، وبالتالي :

$n_{acide}=2-1,2=0,80\,mol$

المزيج C : الكحول أولي (المزيج غير متساوي المولات) ، $K=4$.

تنبيه : $K=4$ سواء كان المزيج متساوي المولات أو غير متسـاوي المولات .

نحسب التقدم عند التوازن : $\frac{x_f^2}{(1-x_f)^2(2-x_f)^2}=4$ ونجد $x_f=0,84\,mol$ ، وبالتالي $n_{acide}=2-0,84=1,16\,mol$

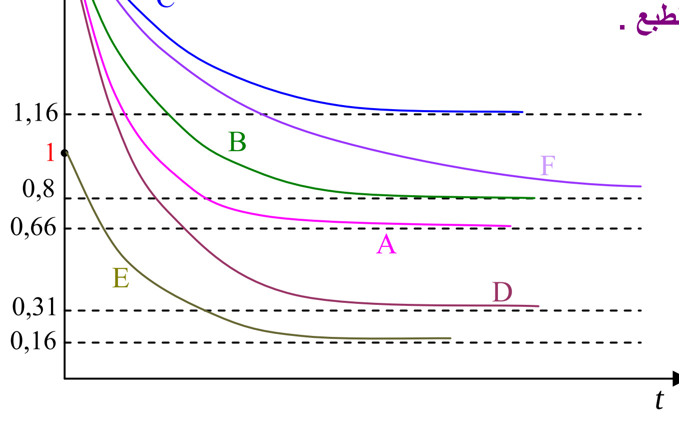
المزيج D : الكحول أولي (المزيج غير متساوي المولات) ، $\frac{x_f^2}{(2-x_f)^2(4-x_f)^2}=4$ ، وبحل المعادلة نجد : $x_f=1{,}69\,mol$

وبالتالي : $n_{acide}=2-1{,}69=0{,}31\,mol$

المزيج E : نفس نتائج المزيج C ، حيث $x_f=0{,}84\,mol$ أما $n_{acide}=1-0{,}84=0{,}16\,mol$.

المزيج F : نفس نتائج المزيج B ، حيث $x_f=1{,}2\,mol$ ، أما $n_{acide}=2-1{,}2=0{,}80\,mol$.

جمعنا هذه النتائج في الجدول أعلاه باللون الأحمر .



البيانات المرسومة في الكتاب كلها مسحوبة نحو الأسفل بسبب خطأ في الطبع .

ولهذا نعيد رسمها بشكل صحيح .

نلاحظ أنه فقط في التجربة F يكون التفاعل أبطأ

(عدم وجود شوارد H_3O^+)

التمرين 21

1 – رسم البيان (البيان A)

2 – زمن نصف التفاعل هو المدة اللازمة لكي تتفاعل نصف الكمية الحدية للحمض .

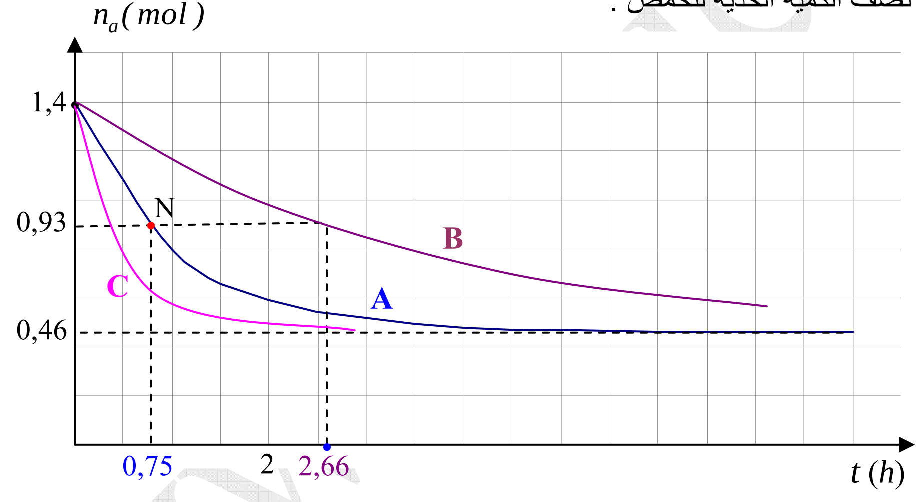
الكمية الحدية هي $n=1{,}4-0{,}46=0{,}94\,mol$

نصف هذه الكمية هو $0{,}47\,mol$

وبالتالي يكون ترتيب النقطة N هو :

$n=0{,}46+0{,}47=0{,}93\text{ mol}$

زمن نصف التفاعل هو إذن $t_{1/2}=0{,}75\,h$



3 – من أجل درجة الحرارة $\theta_2=180°C$

يكون التفاعل أبطأ لكنه يؤول للقيمة الحدية 0,46 (البيان B) .

4 - من أجل درجة الحرارة $\theta_1=200°C$ ، وبإضافة قطرات من حمض الكبريت (وجود شوارد H_3O^+) يكون التفاعل أسرع (البيان C)

التمرين 22

1 – صيغ الكحولات وأسماءها وأصنافها :

رقم الكحول	الصيغة نصف المفصّلة للكحول	اسم الكحـول	صنف الكحـول
A	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	بوتـان – 1 - أول	أولي
B	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	2 – ميثيل بروبان – 1 - أول	أولي
C	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	بوتـان- 2 - أول	ثـانوي
D	$CH_3-C(CH_3)(CH_3)-OH$	2 – ميثيل بروبـان – 2 - أول	ثـالثي

2 – صيغ الأسترات الناتجة عن تفاعل الكحولات السابقة مع حمض الإيثانويك :

الصيغة نصف المفصّلة للأستر	اسـم الأستر
$CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	بروبانوات البوتيل
$CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	بروبانوات 2 – ميثيل بروبيل
$CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	بروبانوات 1 – ميثيل بروبيل
$CH_3-CH_2-C(=O)-O-C(CH_3)(CH_3)-CH_3$	بروبانوات 1 ، 1 – ميثيل إيثيل

3 - الصيغة المجملة للأستر هي $C_7H_{14}O_2$ ، وكتلته الجزيئية المـولية $M = 130\ g\,.\,mol^{-1}$.

الكتلة الناتجة من الأستر عند التوازن $m = M \times n$

- بالنسبة للكحولين A و B (أوليان) : $n_{ester} = 0,3 \times 0,67 = 0,201\,mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,201 = 26\,g$
- بالنسبة للكحول C (ثانوي) : $n_{ester} = 0,3 \times 0,60 = 0,18\,mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,18 = 23,4\,g$
- بالنسبة للكحول D (ثالثي) : نعتبر المردود 10%

$n_{ester} = 0,3 \times 0,10 = 0,03\,mol$ ، وبالتالي كتلة الأستر $m = 130 \times 0,03 = 3,9\,g$

4 – **التقطير المرتد** :

يعتمد التقطير المرتد على تكثيف أبخرة المتفاعلات عند مغادرتها المزيج التفاعلي وإرجاعها للحوجلة ، لأننا نسخّن المزيج من أجل تسريعه ، وهذا يؤدّي أحيانا على تجاوز درجة غليان بعض المتفاعلات .

ملاحظة :

يمكن أن نغطي الحوجلة ونمنع المتفاعلات من مغادرتها ، لكن هذا يرفع ضغط المزيج التفاعلي ، ونحن نريد أن يجري التفاعل في ضغط ثابت ، إذن نلجأ لطريقة التبريد المرتد التي يبقى فيها الضغط ثـابتا .

خروج ماء الحنفية
ساخنا
مبرّد
دخول ماء الحنفية
باردا
حوجلة تحتوي على المزيج المتفاعل
مسخّن

التمرين 23

لما نسخن الأستر مع محلول حمض الكبريت يتفاعل الأسـتر مع الماء الذي حللنا فيه حمض الكبريت (محلول مائي) أما حمض الكبريت يدخل بالشوارد H_3O^+ لكي يسرع التفاعل فقط ، إذن التفاعل هو تفاعل إمــاهة .

في نهـاية التفاعل نعاير الحمض بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (الحمض الذي نعايره هو الحمض الكربوكسيلي الناتج عن إماهة الأستر مع حمض الكبريت كله ، لأن هذا الأخير لم يتفاعل ، قام بدور وسيط فقط)

1 – حجم المحلول الأسـاسي اللازم لمعايرة حمض الكبريت :

نعلم أن حمض الكبريت يتحلل في الماء حسب المعادلة : $H_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_3O^+ + SO_4^{2-}$

وبالتالي : $\left[H_3O^+\right] = 2C$

$$V'_{BE} = \frac{\left[H_3O^+\right]\times V}{C_B} = \frac{2C\times V}{C_B} = \frac{2\times 9}{4} = 4{,}5\,mL$$

2 - الحجم اللازم لمعــايرة الحمض الكربوكسيلي الناتج عن الإمــاهة هو $V_B = 13{,}9 - 4{,}5 = 9{,}4\,mL$

كمية مادة الحمض الكربوكسيلي هي $n'_{acide} = C_B V_{BE} = 4\times 9{,}4\times 10^{-3} = 3{,}76\times 10^{-2}\ mol$

3 – كتلة الأستر التي حدثت لها إماهة هي : $m = 5{,}8\times\dfrac{75{,}4}{100} = 4{,}37\,g$ ، وتوافق كمية مادة قدرها $n_{ester} = \dfrac{4{,}37}{M}$ ، حيث M هي الكتلة الجزيئية المولية للأسـتر .

هذه الكمية هي نفسها كمية مادة الحمض الكربوكسيلي الناتج ، أي $\dfrac{4{,}37}{M} = 3{,}76\times 10^{-2}$ ، ومنه $M = 116\,g.mol^{-1}$

نعلم أن الصيغة العامة للأسترات هي $C_nH_{2n}O_2$ ، وبالتالي $14n + 32 = 116$ ، ومنه $n = 6$

الصيغة المجملة للأسـتر هي $C_6H_{12}O_2$

بما أن في الحمض والكحول نفس عدد ذرات الكربون ، إذن الصيغ نصف المفصّلة الممكنة للأستر هي :

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_3 \quad ، \quad CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}$$

التمرين 24

1 – الصيغة المجملة للأستر : $14n+32=88$ ، ومنه $n=4$ ، الصيغة المجملة هي إذن $C_4H_8O_2$

الصيغ نصف المفصلة :

الكتابة الطوبولوجية	الصيغة نصف المفصّلة للأستر
O O	$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$
O O	$H-COO-CH-(CH_3)_2$
O O	$CH_3-COO-C_2H_5$
O O	$CH_3-CH_2-COO-CH_3$

2 - **تذكير ببعض المعلومات من برنامج السنة الثانية** :

الأكسدة المقتصدة للكحولات : هي الأكسدة التي تتغير فيها الوظيفة من كحولية إلى ألدهيدية أو حمضية أو سيتونية بدون تغيير السلسلة الفحمية للكحــول . نستعمل عادة المؤكسدين القويين : برمنغنات البوتاسيوم وثنـائي كرومات البوتاسيوم .

صنف الكحـول		المركب العضوي الناتج عن الأكسدة المقتصدة	الزمرة الوظيفية للمركب الناتج
أولي	كمية المؤكسد ناقصة	ألدهيد	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-H$
	كمية المؤكسد زائدة	حمض كربوكسيلي	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-O-H$
ثانوي	مهما كانت كمية المؤكسد	سيتــون	$C-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-C$
ثــالثي		لا شيء (الكحول الثالثي لا يتأكسد أكسدة مقتصدة)	

3 - تفاعل الأستر مع الصود هو تفاعل تصبن وينتج عنه ملح وكحول . النوع الكيميــائي B هو كحول ثـانوي لأنه يتأكسد ويعطي سيتونا (كيتونا) .

معادلة التفاعل : $C_nH_{2n+1} - COO - C_{n'}H_{2n'+1} + (Na^+ , OH^-) = (C_nH_{2n+1} - COO^- , Na^+) + C_{n'}H_{2n'+1} - OH$

تفاعل التصبن هو تفاعل تـام ، وبالتالي :

$\frac{4,4}{2,98} = \frac{88}{14n'+18}$ ، ومنه $n' = 3$

الصيغة نصف المفصّلة للكحول B هي : $CH_3 - CHOH - CH_3$

4 - المقصود هو الصيغة الحقيقية للأستر E وليس لـ B .

عدد ذرات الكربون في جزيء الأستر هو 4 ، وعدد ذرات الكربون في جزيء الكحول هو 3 ، إذن عدد ذرات الكربون في الحمض هو 1 ،

وبما أن الكحول ثانوي إذن الصيغة نصف المفصلة للأستر E هي

$$H - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}}$$

معادلة التصبّن :

$$H - COO - CH(CH_3)_2 + (Na^+ , OH^-) = (H - COO^- , Na^+) + CH_3 - CHOH - CH_3$$

التمرين 25

1 - معادلة التفاعل :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COO - C_2H_5 + H_2O = CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH + C_2H_5 - OH$$

2 – نعلم أن تفاعل الإمـاهة بطيء جدا في البرودة ، ولهذا عندما نريد معايرة الحمض النـاتج يجب تبريد المزيج حتى يتوقف التفاعل ونتمكن من معايرة الحمض الناتج .

3 – كمية مادة الحمض المعـايَر هي : $n_{acide} = C_B V_{BE} = 2 \times 17,6 \times 10^{-3} = 3,52 \times 10^{-2}\ mol$

هذه الكمية من الحمض موجودة في 10 mL من المزيج ، أما في المزيج (180 mL) يوجد :

$$n'_{acide} = 3,52 \times 10^{-2} \times \frac{180}{10} = 6,34 \times 10^{-1}\ mol$$

كمية مادة الأستر الباقية هي : $n_{ester} = 1 - 6,34 \times 10^{-1} = 3,66 \times 10^{-1}\ mol$

مردود الإمـاهة $\rho = \frac{x_f}{x_m} = \frac{0,634}{1} = 0,634$

ملاحظة : يمكن حساب المردود بطريقة أخرى :

نعلم أن ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = \frac{1}{4}$ ، وبالتالي $\frac{x_f^2}{(1-x_f)(5-x_f)} = \frac{1}{4}$ ، وبحل المعادلة نجد $x_f = 0,63\,mol$.

وبالتالي $\rho = \frac{x_f}{x_m} = \frac{0,63}{1} = 0,63$.

4 – إذا كان المزيج متكافئا في كمية المادة (مزيج متساوي المولات) يكون التقدّم النهـائي $x_f = 0,33\,n_0$ ، حيث n_0 هي كمية المادة الابتدائية للأستر وكذلك الماء . وبالتالي المردود يكون $\rho = \frac{0,33\,n_0}{n_0} = 0,33$

كلما كان الفرق أكبر بين كميتي مادة المتفاعلين يكون المردود أحسن .

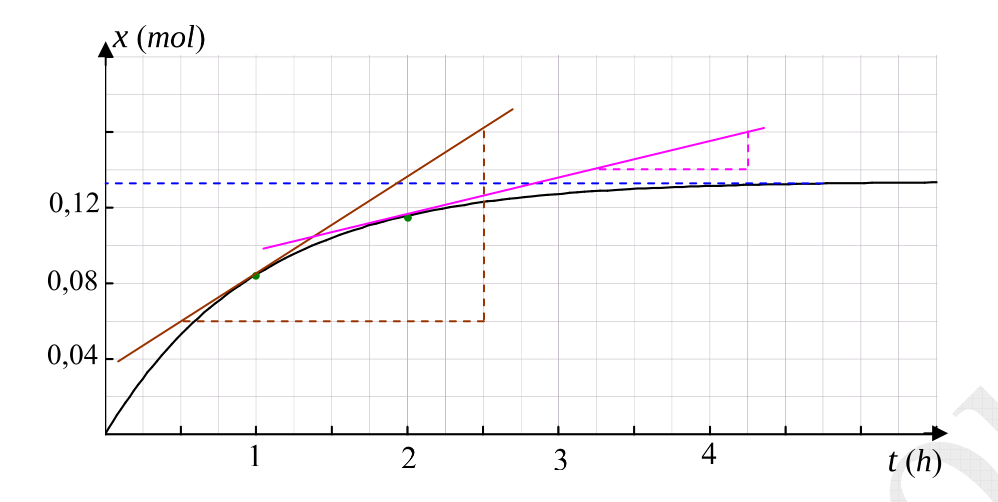
التمرين 26

1 – التركيبة موجودة في حل التمرين 22 (نفس التركيبة)

2 - معادلة التفاعل : $CH_3 - CH_2 - COOH + CH_3 - CH_2 - OH = CH_3 - CH_2 - COO - CH_3 - CH_2 + H_2O$

3 – نصحّح البيان حتى نتمكن من الإجابة على السؤالين 3 و 4 .

سبب تصحيح البيان : هو أن البيان أصبح أفقيا من أجل قيمة لـ x_f (0,114 mol) ، وهذه القيمة أقل من القيمة الحقيقية التي توافق كحولا أوليا ، أي $x_f = 0,2 \times 0,67 = 0,134\, mol$



3 – نلاحظ أنه بعد 4 ساعات يصبح البيان أفقيا ، وهذا معناه أن المزيج قد وصل لحالة التوازن .

4 – التقدم النهائي :

من البيان : $x_f = 0,134\, mol$

ولدينا $x_m = 0,2\, mol$

نستنتج أن التفاعل غير تـام .

5 - سرعة التفاعل هي $v = \frac{dx}{dt}$

وتمثّل ميل المماس عند اللحظة t .

عند $t = 1\, h$: $v_1 = \frac{5 \times 0,02}{2} = 5 \times 10^{-2}\, mol.h^{-1}$

عند $t = 2\, h$: $v_2 = \frac{0,02}{1} = 2 \times 10^{-2}\, mol.h^{-1}$ ، وبنفس الطريقة نجد السرعة عند $t = 3\, h$ وتكون أصغر من v_2

نلاحظ أن السرعة تتناقص بمرور الزمن إلى أن تنعدم ظاهريا .